

PAMUCAKYAYLA (ANTALYA) CİVARI ORGANİK KAYAÇLARINDAKİ ANA VE İZ ELEMENTLERİN JEOKİMYASAL DAVRANIŞLARI

¹Derya KOCA, ²Mehmet ALTUNSOY, ³Ali SARI, ⁴Cevdet Bertan GÜLLÜDAĞ

¹ Batman Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Bölümü, BATMAN

² Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, ANTALYA

³ Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, ANKARA

⁴ Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, ANTALYA

¹derya.koca@batman.edu.tr, ²altunsoy@akdeniz.edu.tr, ³sari@eng.ankara.edu.tr,

(Geliş/Received: 20.09.2014; Kabul/Accepted in Revised Form: 04.08.2015)

ÖZET: Organik maddece zengin kayaçlardan kömürler ve bitümlü kayaçlar ana ve iz elementleri bünyelerinde çeşitli miktarlarda biriktirirler. Bu elementler birikme oranlarına göre maden yatağı olma özelliklerine sahip olabilirler. Aynı zamanda bu elementler yeterli önlem alınmadığı takdirde işletmelerde çevresel kirliliğe de yol açabilirler. Pamucakyayla kömür örnekleri U (0.5-15.2 ppm), Mo (0.2-10 ppm), V (12-123 ppm), Zr (1.1-1012 ppm), Th (0.4-35.7 ppm), Rb (1-91.6 ppm) ve Y (2-7.1 ppm) iz elementlerce yüksek içeriklere sahiptir. ABD kömürleri, Çin kömürleri ve Dünya kömürleri ortalamaları ile karşılaştırıldığında, Pamucakyayla örneklerinin ABD kömürlerine göre Cs, Hf, Nb, Rb, Th, U, V, Zr, Y ve Mo, Çin kömürlerine göre Sr, U, Dünya kömürlerine göre ise Cs, Rb, Th, U, V, Zr, Y, Mo elementlerince 10 kata kadar zenginleşmeler gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Jeokimya, ana ve iz elementler, kömür, korelasyon, Pamucakyayla, Antalya

Geochemical Characteristics of Major and Trace Elements in Organic Rocks in The Pamucakyayla Area, Antalya

ABSTRACT: Among the organic-material rich rocks, coals and bituminous rocks accumulate major and trace elements in varying quantities. These elements, based on their accumulation rates, might comprise a mineral deposit. But, if sufficient preventative measures are not taken at the worksites, they may also result in environmental contamination. Pamucakyayla coal samples have high contents of trace elements, U (0.5-15.2 ppm), Mo (0.2-10 ppm), V (12-123 ppm), Zr (1.1-1012 ppm), Th (0.4-35.7 ppm), Rb (1-91.6 ppm) and Y (2-7.1 ppm). When compared to trace element contents of coals in different parts of the world, the Pamucakyayla coal samples are found to be enriched in Cs, Hf, Nb, Rb, Th, U, V, Zr, Y and Mo with respect to coals in the United States, enriched in Sr and U with respect to Chinese coals and enriched in Cs, Rb, Th, U, V, Zr, Y and Mo with respect to World coals.

Keywords: Geochemistry, major and trace element, coals, correlation, Pamucakyayla, Antalya

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Organik maddece zengin kayaçlar kömürler, turbalar, bitümlü şeyller, katılaşmış petrol kökenli maddeler (asfaltit) olarak sayılabilir. Bu tür kayaçların depolanma ortamlarının redoks şartları ve organik madde içerikleriyle alakalı olarak bünyelerinde çeşitli miktarlarda ana, iz ve nadir toprak

elementlerini biriktirirler. Bu elementler birikme oranlarına göre maden yatağı olma özelliklerine sahip olabilirler.

Sedimanter bir kayaç olarak tanımlanan kömür, günümüzde çoğu ülkede birincil enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Önemli bir enerji kaynağı olan kömür çevre kirliliğinden, atık depolamasına kadar pek çok soruna neden olmaktadır. Kömürün içeriğindeki iz elementlerin çevresel, ekonomik, teknolojik ve insan sağlığına etkileri, kömürün kalite parametreleri arasında yer almaktadır (Swaine ve Goodarzi, 1995; Finkelman ve Gross, 1999; Gürdal, 2008). Bu nedenle özellikle kömürlerin iz element içeriklerinin bilinmesi bu parametrelerin değerlendirilmesi açısından son derece yararlı olmaktadır.

Karbonifer Pamucakyayla formasyonuna ait organik kayaç örnekleri üzerinde XRD analizlerine göre başlıca minerallerin karbonatlar, silikatlar ve sülfatlar olduğu belirlenmiştir. Kömürlerde bulunan bu minerallerin aynı zamanda elementlerin de kaynağı olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmada asıl amaç Pamucakyayla kömürlerinin ana oksit ve iz element içeriklerinin belirlenmesi ve bunların farklı kömürlere göre zenginleşme faktörlerinin belirlenerek ana ve iz elementlerin kaynaklarının yorumlanması amaçlanmıştır.

JEOLOJİ (GEOLOGY)

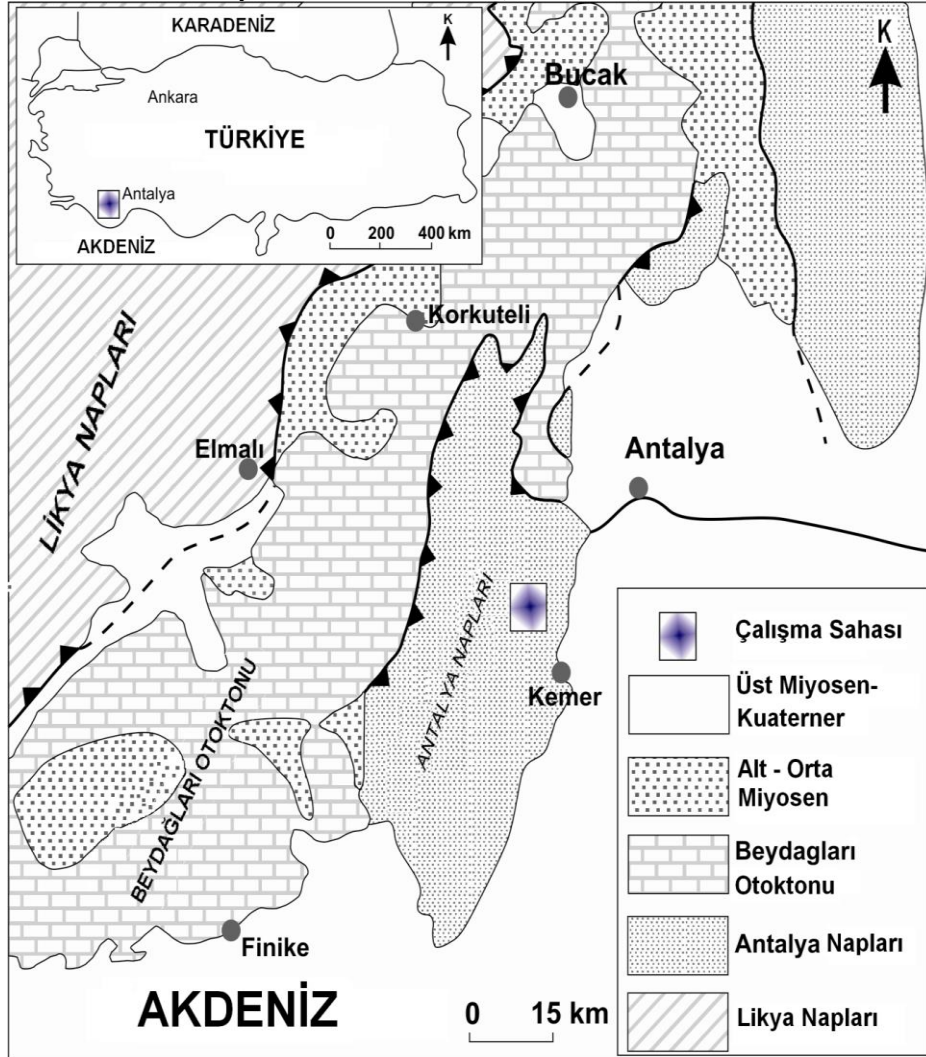
İnceleme alanı Antalya'nın güneybatı bölümlerinde bulunmaktadır (Şekil 1). Bu alanda Antalya Naplar'ına ait birimler geniş bir bölgede yüzeylemekte olup yaşları Ordovisiyen'e kadar inmektedir. İnceleme bölgesindeki formasyonlar: Ordovisiyen Sarıyar formasyonu, Silüriyen Sapandere formasyonu, Devoniyen Hocasinsuyu formasyonu, Karbonifer Pamucakyayla formasyonu ve Permien Dinek formasyonudur (Şekil 2). Bölgede şimdiye kadar birçok jeolojik konuda çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunlardan bazıları; genel jeoloji amaçlı olarak Şenel (1985, 2004), fosil yakıtlar olarak Demirel ve diğ. (2001, 2002), Altunsoy (1999), Hoşgörmez (2007), Güllüdağ (2012), Özçelik ve diğ. (2009), sedimantolojik amaçlı olarak Varol ve diğ. (2011) ve mineralojik – petrografik amaçlı olarak da Bozkaya ve Yalçın (2010) tarafından yapılan çalışmalardır.

İncelemenin ana konusunu oluşturan ve genellikle kömürlü ve kırıntılı birimlerden meydana gelen Pamucakyayla formasyonu bölgede en iyi şekilde Pamucakyayla yöresinde yüzeylemektedir. Ayrıca Belen Dere, Göynük Dere, Sapandere, Kesmeboğaz Dere yörelerinde de izlenmiştir (Güllüdağ, 2012). Tip kesiti en iyi şekilde Pamucakyayla kuzeydoğusundaki Belen Dere içinde görülür. Bu nedenle bu alandan alınan ölçülü stratigrafik kesiti ile formasyon tanımlanmıştır (Şekil 3). Alttaki Hocasinsuyu formasyonu üzerine uyumlu olarak gelen Pamucakyayla formasyonunu üstte bulunan Dinek formasyonu uyumsuzlukla örtmektedir (Şenel ve diğ., 1981).

Belen Dere'den alınan ölçülü stratigrafik kesitte Pamucakyayla formasyonunun litolojik özellikleri aşağıdaki gibidir; Formasyon tabanda kumtaşları ile başlamaktadır. Bunlar gri renkli, orta ve kalın katmanlıdır. Bazı düzeylerde de lamina ve çapraz katmanlar içerirler (Şekil 3). Mikroskobik değerlendirmelerinde ince-orta taneli, tane destekli, genellikle kuvarslardan oluşan kuvars arenit oldukları belirlenmiştir. Bu bölümdeki örneklerin XRD tüm kaya incelemelerinde kalsit, kuvars, feldispat, dolomit, fillosilikat (muskovit) ve kil minerallerini içermekte kil mineral analizlerine göre ise illit, kaolinit ve smektit gibi mineraller daha yaygın olarak bulunmaktadır (Çizelge 1). Bu kumtaşlarının üzerine içerisinde kömür katmanı da içeren marnlar gelmektedir. Alt kömürler olarak kabul edilen bu seviyenin üzerinde sarı ve kahverenkli marn ve kumtaşları yer almaktadır. İnce-orta taneli oldukları gözlenen kumtaşları içerisinde bolca organik madde birikimlerinin söz konusu olduğu ve yer yer de silis dolguları içerdiği gözlenmiştir.

Kesitin orta düzeylerinde ikinci bir kömür tabakası daha bulunmaktadır. Bunun üzerine ise gevşek çimentolanmış kumtaşı, kil ve marnlar çökelmiştir. Tektonizma etkileri oldukça fazla olup, bolca kırık ve çatlak düzlemlerine sahiptir. İstifin en üst bölümünde koyu gri, gri-bej renkli, orta-kalın tabakalı kireçtaşları bulunmaktadır. Mikroskobik incelemelerinde bolca fosil içerdikleri ve bu fosillerin genellikle foraminiferlerden ve alglerden oluştuğu görülmüştür. Saha gözlemleri, makroskobik ve mikroskobik incelemelere göre Pamucakyayla formasyonu sığ denizden karasala kadar değişen ortamlarda

çökelmiştir. Belen Dere'den alınan kesitte 195 m'lik kalınlık ölçülmüştür. Ancak bölgedeki başka lokasyonlarda bu kalınlık 360 m'ye kadar çıkmaktadır (Şenel, 2004).



Şekil 1. İnceleme alanının basitleştirilmiş jeoloji ve yer bulduru haritası (Şenel ve diğ. 1981'den değiştirilerek alınmıştır) (Location and Geological Map of Investigation Area)

Yaş	For.	Litoloji	Açıklama
PALEOZOİK	Üst Permiyen	Dinek	Kireçtaşı
	Karbonifer	Pamucakayla	Marn Kumtaşı Kömür
	Devoniyen	Hocaninsuyu	Silttaşı, Şeyl Kumtaşı Kireçtaşı Jips
	Silüriyen	Sapandere	Kireçtaşı, Dolomitik Kireçtaşı
	Ordovisiyen	Sariyar	Şeyl Ölçeksiz

Şekil 2. İnceleme alanının genelleştirilmiş kolon kesiti (Şenel ve diğ., 1981'den değiştirilerek alınmıştır)
(Generalised column section of investigation area)

Önek No	Kalınlık (m)	Litoloji	Açıklama
P 1	27		Koyu gri, gri-bej orta-kalın tabakalı kireçtaşı
P 2			Siyahımsı kalın tabakalı kireçtaşı
P 3	21		Kırmızı-siyah, kalın tabakalı kumtaşı
P 4			
P 5	29		Kahverengi-siyahımsı, laminalı ve çapraz tabakalı kumtaşı
P 6			Kömür laminalı kumtaşı
P 7	9		Orta-kalın tabakalı kumtaşı
P 8			
P 9	19		Kalın tabakalı kumtaşı
P 10			
P 11	17		Gevşek çimentolanmış kil ve marn
P 12			Kömür katmanı
P 13	15		Orta-kalın tabakalı kömürlü kumtaşı ve marn
P 14			
P 15	21		Kahverengi-Sarı Marn
P 16			
P 17	21		
P 18			Kömür katmanı
P 19	28		Gri, orta-kalın tabakalı kumtaşı
P 20			

Şekil 3. Belen Dere’de yüzeyleyen Pamucakyayla formasyonunun ölçülü stratigrafik kolon kesiti
(Stratigraphic column section of Belen Dere)

Çizelge 1. Pamucakyayla örneklerinin XRD tüm kaya ve kil minerali analizi sonuçları

(XRD results of whole rock and clay minerals of Pamucakyayla samples)

Örnek No	XRD çalışmalarında belirlenen mineraller (Mineraller bolluk sırasına göre yazılmıştır)	Kil Minerali Parajenezleri (Kil Mineralleri bolluklarına göre sıralanmıştır)
P2	Kalsit % 95, kuvars % 5	-
P3	Kuvars, feldispat, kalsit	-
P4	Kuvars, feldispat	-
P5	Kuvars, feldispat, kil	Smektit, illit, kaolinit
P7	Kuvars, feldispat, kil	Smektit, illit, kaolinit
P9	Kuvars, feldispat	-
P11	Kuvars, feldispat, dolomit, kil	kaolinit, illit
P12	Kuvars, feldispat	Kaolinit, İllit
P14	Kuvars, feldispat, kil	Kaolinit, smektit, illit
P15	Kuvars, feldispat, kalsit, fillosilikat (muskovit), kil	İllit, kaolinit
P16	Kalsit, kuvars, feldispat, kil	İllit, kaolinit
P17	Kalsit, kuvars, feldispat, dolomit, kil	İllit, kaolinit
P18	Kalsit, kuvars, dolomit, kil	İllit, kaolinit
P19	Kuvars, feldispat	-
P20	Kuvars, feldispat, kil	İllit
P21	Kuvars, feldispat, kil	İllit
P22	Kalsit, kuvars, feldispat	-
P23	Kuvars, feldispat, kil	İllit, klorit, kaolinit
P24	Kalsit, kuvars, dolomit	-

MATERYAL ve METOD (MATERIAL and METHOD)

Bu çalışmada toplam 19 adet örnek ortalama değerler kullanılarak element konsantrasyonları, zenginleşmeleri ve istatistiki verileri değerlendirilmiştir. Araziden derlenen kömür örneklerinin inorganik jeokimyasal analizleri Kanada'daki ACME laboratuvarlarında yaptırılmıştır. Ana ve iz elementler ICP-ES (emisyon spektrometri) yöntemiyle analiz edilmişlerdir. Örnekler lityum metaborat/tetraborat füzyon ve nitrik sindirim ile analize hazırlanmıştır. Örnekler üzerinde yapılan XRD analizleri Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) tarafından gerçekleştirilmiştir. Standart XRD tüm kaya pattern çekimi 2-60 2 θ aralığında ve 2 derece/dakika örneğin cinsine göre 1 veya 2 derece/dakika tarama hızında yapılan tüm kaya çekimidir. Standart XRD kil pattern çekim bir örnekten hazırlanmış kil plaketi üzerinde, 1 derece/dakika tarama hızında çekilen 2-30 2 θ aralığındaki normal çekimi, 2-20 2 θ aralığındaki Etilen Glikollü çekimi ve 2-15 2 θ aralığındaki Fırınlanmış çekimi kapsamaktadır. "Overnight" XRD tüm kaya pattern çekimi: 2-60 2 θ aralığında ve 0,125 derece/dakika tarama hızında, 8 saat süre ile yapılan tüm kaya çekimidir.

Çizelge 2. Pamucakyayla örneklerine ait ana oksit ve iz element verileri (Major and trace elements datas for the Pamucakyayla samples)

Elements	P-1	P-2	P-3	P-5	P-7	P-9	P-11	P-14	P-15	P-16	P-17	P-19	P-21	PN-22	PN-24
TOC	0,25	0,36	0,02	0,01	0,02	0,04	0,13	0,04	0,04	5,81	4,18	0,02	0,02	5,02	1,44
SiO ₂	21.83	12.21	91.01	96.57	96.53	64.07	74.56	94.29	52.56	9.25	11.52	94.76	96.43	12.28	16.48
Al ₂ O ₃	0.13	0.39	0.82	1.15	1.17	2.72	3.84	0.95	27.65	3.06	3.4	1.95	1.52	4.14	3.45
Fe ₂ O ₃	0.16	0.2	0.79	0.9	1.03	29.86	17.82	3.33	2.57	1.69	2.24	1.12	0.73	2.6	2.87
MgO	0.86	0.55	0.1	0.04	0.05	0.09	0.12	0.07	0.63	0.79	0.79	0.05	0.04	0.74	1.64
CaO	42.5	48.09	3.48	0.17	0.14	0.48	0.16	0.04	0.17	45.02	42.71	0.44	0.09	38.15	37.25
NaO	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06	0.04	0.04	0.01	0.01	0.03	0.03
K ₂ O	0.02	0.07	0.1	0.06	0.07	0.35	0.59	0.05	3.57	0.63	0.74	0.07	0.04	0.86	0.7
TiO ₂	0.01	0.02	0.05	0.08	0.08	0.26	0.76	0.39	2.32	0.22	0.26	0.15	0.11	0.28	0.15
P ₂ O ₅	<0,01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.32	0.1	0.04	0.14	0.05	0.07	0.03	0.02	0.07	0.08
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.02	0.13
Ni	1.1	0.8	3.5	2.2	4.2	10.2	6.1	24.2	6.2	8.3	11.6	6.2	2.2	12.4	4.3
Sc	<1	<1	<1	<1	<1	3	4	2	23	4	4	1	<1	4	3
Ba	5	17	34	19	32	44	103	38	301	74	72	40	19	76	54
Be	1	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	5	3	<1	<1	<1	2	<1
Co	1.8	0.6	0.9	0.7	1.6	3.1	2.7	4.8	17.8	3.5	4.2	2.5	0.4	4.1	3.7
Cs	0.1	0.5	0.6	0.1	0.4	0.4	0.5	0.1	6.6	1.9	1.8	0.2	<0.1	2	3
Ga	0.8	<0.5	1.2	1.1	1.1	3.3	4.9	1.5	33.1	4	4.5	2.3	1.3	5.5	5.4
Hf	<0.1	0.3	1.8	2.2	1.8	8.3	26.6	9.5	21.4	1.7	1.2	3.3	2.5	1.4	1
Nb	0.1	0.4	2	2.3	1.8	5.6	12.4	6.3	43	3.7	4.5	3.3	2.5	4.7	2.4
Rb	1	3.3	4.5	2.3	3.5	9.5	14.4	1.8	91.6	21.8	26.6	2.1	1.4	33.4	30.8
Sr	598	1365	134.7	42.4	45.8	139.5	170.7	66.2	357.7	855.1	721.5	74.6	58.6	604	395.5
Ta	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.8	0.4	2.9	<0.1	<0.1	0.3	0.1	0.3	0.2
Th	<0.2	0.4	1.9	2.2	1.8	8.4	35.7	8	30.2	3.3	3.5	3.5	3.1	4.1	3.6
U	1.2	1.8	0.6	0.5	0.7	3.6	5	2.3	7.5	13.2	15.1	0.8	0.7	15.2	3.2
V	<8	15	13	12	12	66	36	18	123	50	62	20	12	58	22
Zr	1.1	8.7	54.9	80.7	70.2	304.3	1012	361.4	696.3	46.9	55.6	113.3	88.8	56	40
Y	2.1	2	4	3	6.4	25.2	35.2	11.6	57.1	13.9	14.4	6.6	4.5	15.6	11.3
Mo	0.3	0.9	0.4	0.2	0.5	1.1	0.9	0.3	<0.1	6.8	10.8	0.4	0.4	10.1	1.8
Cu	4.4	6.5	18.1	4	7.3	65	45.4	6.8	28.4	7.8	9.1	4.4	9.1	9.9	7
Pb	1.3	1.5	2.5	1.9	3.1	7.6	10.5	2	4.1	2.6	3.6	0.8	2.6	4.7	3
Zn	2	7	7	2	8	10	11	8	6	19	12	2	4	19	9
As	7.4	8.1	8.1	1.7	2.8	2.8	1.9	<0.5	<0.5	6.2	6.7	<0.5	2.5	7.2	3.9
Cd	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1
Sb	<0.1	<0.1	0.2	0.2	0.3	0.4	0.2	0.2	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	<0.1
Hg	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.02	<0.01	<0.01	0.02	0.05
Se	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.7	<0.5	<0.5	0.8	<0.5

BULGULAR ve TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)**Ana Oksit İncelemeleri (Major Oxide Analysis)**

Kayaçlarda baskın olarak bulunan Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K ve P ana elementler ve kayaçlarda oksit yüzdesi olarak ifade edilirler. Ana element verileri mineralojik çeşitliliğin belirlenmesinde ve dolayısıyla iz element-mineral ilişkisinin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Querol ve diğ., 1997; Spears ve Zheng, 1999; Radenovic, 2006; Gürdal, 2008; Eskenazy, 2009). Bu nedenle çalışma alanı örneklerinin analiz sonucundan elde edilen ana oksit değerleri Çizelge 2’de gösterilmiştir. Bununla birlikte ana oksitler arasındaki ilişki ve kökenlerine dair bir yaklaşımda bulunabilmek amacıyla ana oksit korelasyonları ve cluster (Pearson) analizleri yapılmıştır (Çizelge 2, Şekil 4-6).

Pamucakyayla kömür örneklerinin bir bölümü ile (P-16, P-17, PN-22, PN-24) ve zayıf organik karbon miktarı içeren kireçtaşı örnekleri (P-1 ve P-2) ana oksitlerden CaO bakımından oldukça fazla zenginlik göstermektedirler. Örnekler SiO₂ (9,25-96,53 %), Al₂O₃ (0,13-27,65 %), Fe₂O₃ (0,16-29,86 %), MgO (0,04-1,64 %), CaO (0,09-48,09 %), Na₂O (<0,01-0,06 %), K₂O (0,02-0,86 %), TiO₂ (0,01-0,76 %), P₂O₅ (<0,01-0,14 %), MnO (<0,01-0,13 %) arasında değişen değerlere sahiptir.

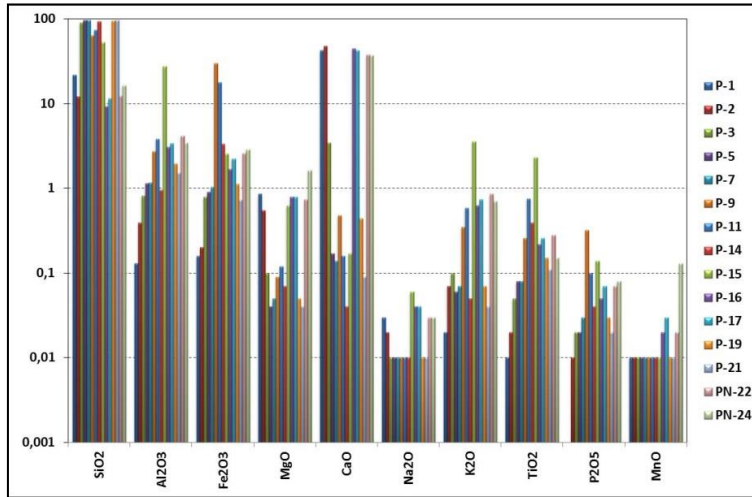
Çalışma alanı kömürlerinin ana oksit korelasyon çizelgesi dikkate alındığında SiO₂ ile Fe₂O₃, MgO, P₂O₅, MnO arasında kuvvetli pozitif korelasyonlar olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3). Bu ana oksitlerin hierarchical cluster analizleri de dikkate alınarak değerlendirildiğinde SiO₂, Fe₂O₃, P₂O₅, MgO, MnO,

Al_2O_3 , K_2O , TiO_2 ana oksitlerinin aynı kökenden geldiği ve detritik kökeni temsil ettiği (Brumsack, 2006), CaO ve Na_2O 'in ise bu ana oksitlerden farklı olarak karbonat kökenden geldiği, söylenebilir (Şekil 6).

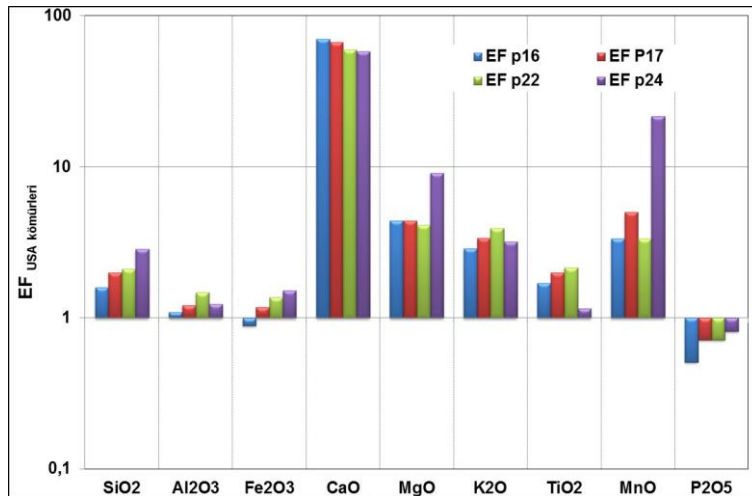
Çizelge 3. Pamucakyayla (Antalya) kömürlerinin ana oksit elementlerinin korelasyonları

($p < ,05000$ N=4) (Correlation of Pamucakyayla coals major oxides)

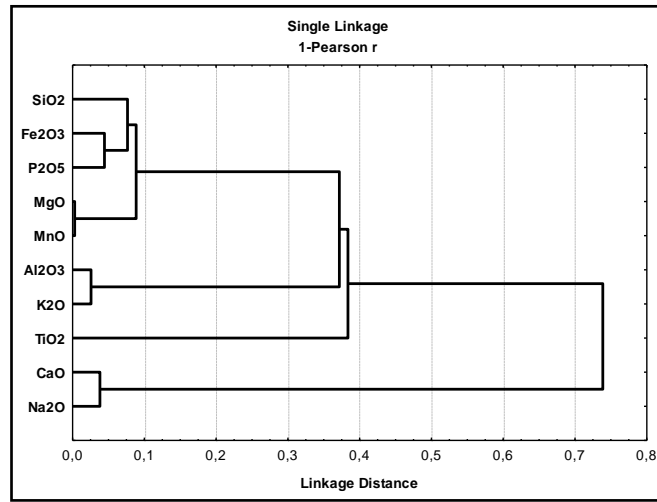
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO
SiO_2	1.00	0.29	0.92	0.89	-0.87	-0.76	0.19	-0.63	0.91	0.91
Al_2O_3		1.00	0.63	-0.14	-0.71	-0.72	0.97	0.48	0.49	-0.11
Fe_2O_3			1.00	0.65	-0.97	-0.87	0.55	-0.29	0.96	0.68
MgO				1.00	-0.60	-0.53	-0.27	-0.92	0.64	1.00
CaO					1.00	0.96	-0.60	0.26	-0.86	-0.62
Na_2O						1.00	-0.57	0.25	-0.69	-0.54
K_2O							1.00	0.62	0.47	-0.23
TiO_2								1.00	-0.29	-0.89
P_2O_5									1.00	0.69
MnO										1.00



Şekil 4. Pamucakyayla örneklerinin ana oksit verilerinin diyagramı (Graphic of Pamucakyayla samples major oxides)



Şekil 5. Pamucakyayla örneklerinin ana oksit verilerinin USA kömürleri ile karşılaştırılması (Comparison of Pamucakyayla samples major oxides vs. USA coals)



Şekil 6. Pamucakyayla örneklerinin ana oksit verilerinin cluster dendrogramı (*Cluster dendrogram of major oxides for Pamucakyayla samples*)

Pamucakyayla çalışma alanına ait kömür örneklerinin ana oksitleri ABD kömürleri (Finkelman, 1993) ile karşılaştırılarak, bu kömürlere göre zenginleşmeleri hesaplanmıştır. Bu kömürlerdeki element zenginleşme (EF) hesaplaması ABD kömürlerine göre Brumsack (2006) tarafından belirlenen aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanmıştır.

$$EF_{\text{element}} = (\text{Element})_{\text{örnek}} / (\text{Element})_{\text{kömür ortalama}}$$

Pamucakyayla kömür örneklerinin (ortalama olarak) ABD kömürleri ana oksitleri ile karşılaştırıldıklarında SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , TiO_2 , MnO oksitlerinde zenginleşme olduğu belirlenmiştir (Şekil 5). Özellikle CaO 'ın 100 katına kadar zenginleşmesi dikkat çekici bulunmaktadır.

Çizelge 4. Pamucakyayla kömür örnekleri iz elementlerinin korelasyonları (*Correlations of trace elements for Pamucakyayla coal samples*)

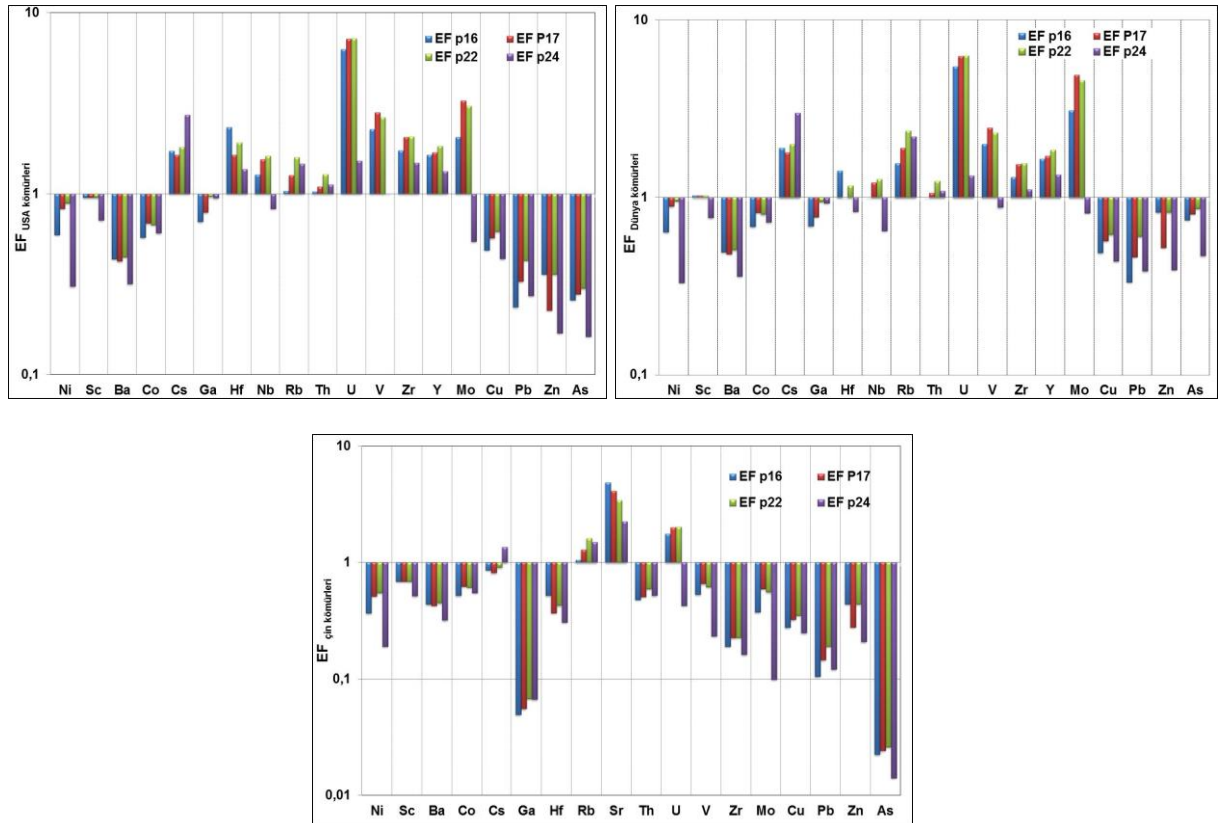
	OC	Sc	Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sr	Ta	Th	U
OC	1,00	0,9	0,95	-0,79	0,03	-0,90	-0,57	0,92	0,74	-0,46	0,89	0,54	-0,03	0,88
Sc		1,0	0,99	-0,58	0,35	-0,99	-0,51	0,73	0,91	-0,35	0,85	0,58	0,05	0,99
Ba			1,00	-0,68	0,33	-0,95	-0,41	0,76	0,91	-0,26	0,80	0,46	0,16	0,98
Be				1,00	0,26	0,47	0,15	-0,87	-0,42	0,12	-0,50	0,00	-0,26	-0,51
Co					1,00	-0,37	0,36	-0,36	0,69	0,52	-0,10	-0,09	0,57	0,50
Cs						1,00	0,58	-0,68	-0,89	0,42	-0,88	-0,68	0,06	-0,98
Ga							1,00	-0,62	-0,15	0,98	-0,87	-0,96	0,83	-0,39
Hf								1,00	0,43	-0,58	0,84	0,48	-0,20	0,62
Nb									1,00	0,04	0,57	0,30	0,38	0,96
Rb										1,00	-0,78	-0,90	0,90	-0,22
Sr											1,00	0,86	-0,46	0,76
Ta												1,00	-0,76	0,50
Th													1,00	0,16
U														1,00

	V	Zr	Y	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Hg	Se
OC	0,81	0,62	0,82	0,71	0,56	0,17	0,91	0,70	0,85	-0,79	-0,30	-0,9	-0,30
Sc	0,96	0,84	0,92	0,91	0,75	0,35	0,76	0,88	0,96	-0,58	-0,58	-1,0	-0,58
Ba	0,93	0,83	0,95	0,88	0,78	0,42	0,84	0,88	0,97	-0,68	-0,57	-1,0	-0,57
Be	-0,39	-0,28	-0,61	-0,30	-0,36	-0,23	-0,97	-0,38	-0,56	1,00	0,00	0,6	0,00
Co	0,59	0,80	0,56	0,72	0,80	0,80	-0,10	0,74	0,55	0,26	-0,96	-0,4	-0,96
Cs	-0,96	-0,82	-0,87	-0,91	-0,70	-0,27	-0,67	-0,85	-0,93	0,47	0,57	1,0	0,57
Ga	-0,37	-0,06	-0,13	-0,23	0,17	0,62	-0,28	-0,09	-0,25	0,16	-0,24	0,5	-0,24
Hf	0,51	0,27	0,56	0,37	0,22	-0,12	0,91	0,36	0,58	-0,87	0,10	-0,7	0,10
Nb	0,97	0,99	0,97	0,99	0,95	0,68	0,60	1,00	0,98	-0,41	-0,86	-0,9	-0,86
Rb	-0,18	0,14	0,05	-0,03	0,35	0,76	-0,20	0,10	-0,07	0,13	-0,42	0,3	-0,42
Sr	0,72	0,45	0,58	0,59	0,28	-0,20	0,66	0,50	0,67	-0,51	-0,11	-0,9	-0,11
Ta	0,51	0,25	0,22	0,40	0,00	-0,47	0,17	0,25	0,36	-0,00	-0,00	-0,6	-0,00
Th	0,16	0,44	0,44	0,28	0,65	0,92	0,22	0,43	0,32	-0,25	-0,59	-0,0	-0,59
U	0,99	0,91	0,96	0,96	0,84	0,47	0,70	0,94	0,99	-0,51	-0,70	-1,0	-0,70
V	1,00	0,95	0,93	0,99	0,85	0,50	0,59	0,96	0,97	-0,38	-0,77	-1,0	-0,77
Zr		1,00	0,93	0,99	0,97	0,74	0,47	0,99	0,94	-0,27	-0,93	-0,8	-0,93
Y			1,00	0,93	0,93	0,68	0,76	0,97	0,99	-0,60	-0,76	-0,9	-0,76
Mo				1,00	0,92	0,61	0,51	0,99	0,96	-0,30	-0,86	-0,9	-0,86
Cu					1,00	0,88	0,51	0,97	0,90	-0,36	-0,93	-0,7	-0,93
Pb						1,00	0,28	0,73	0,60	-0,22	-0,85	-0,3	-0,85
Zn							1,00	0,56	0,73	-0,97	-0,17	-0,8	-0,17
Ni								1,00	0,97	-0,38	-0,89	-0,9	-0,89
As									1,00	-0,55	-0,75	-1,0	-0,75
Cd										1,00	-0,00	0,6	-0,00
Sb											1,00	0,6	1,00
Hg												1,0	0,58
Se													1,00

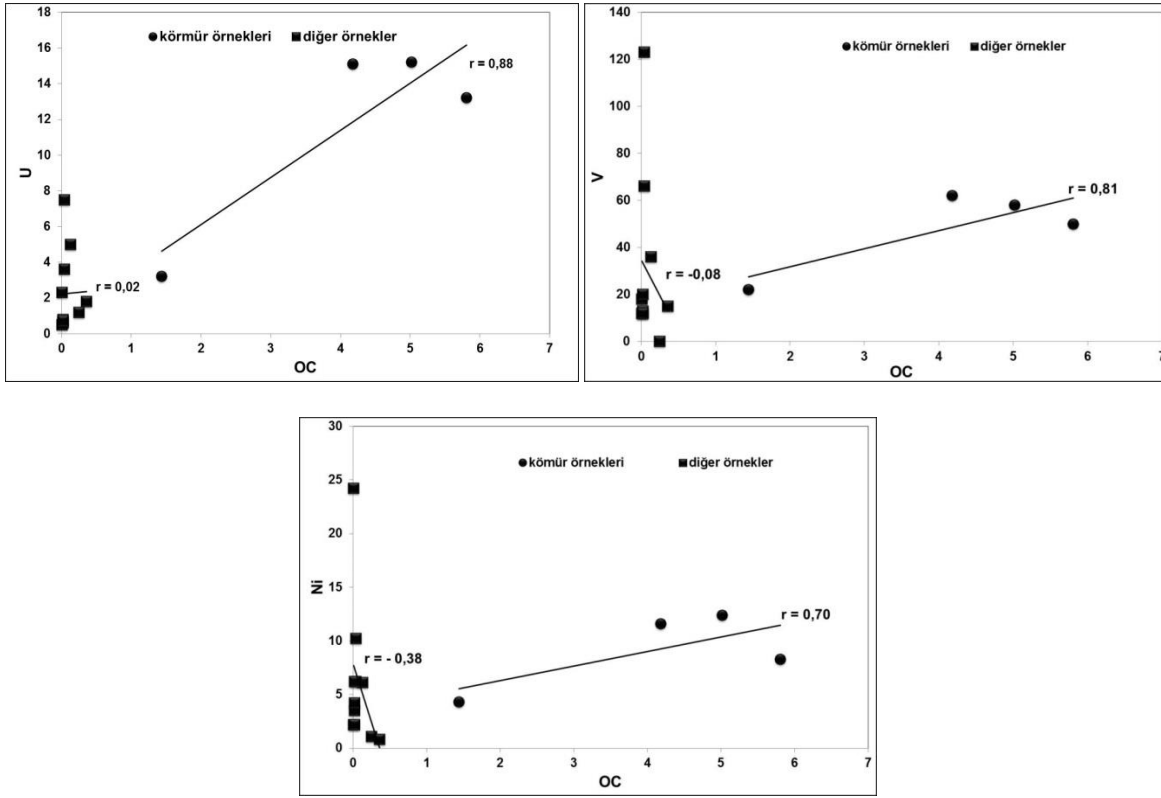
İz Element İncelemeleri (Trace Element Analysis)

İz elementler kayaçlardaki miktarları % 0,1'den daha az olan elementler olup (Swaine, 1990) kömürlerde hem organik hem de inorganik formda bulunabilmektedirler (Gürdal, 2008). Pamucakyayla organik kayaç örnekleri üzerinde yapılmış analiz sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir. Pamucakyayla kömür örneklerine ait iz elementler ABD kömürleri (Finkelman, 1993), Çin kömürleri (Ren ve diğ., 1999) ve Dünya kömürleri (Ketris ve Yudovich, 2009) ortalamaları ile karşılaştırılmıştır (Şekil 7). ABD kömürlerine karşılık element zenginleşme oranları dikkate alındığında Pamucakyayla örneklerinin Cs, Hf, Nb, Rb, Th, U, V, Zr, Y ve Mo, Çin kömürlerine göre Sr, U, Dünya kömürlerine göre ise Cs, Rb, Th, U, V, Zr, Y, Mo elementlerince zenginleşmeler olduğu belirlenmiştir. Özellikler Pamucakyayla kömürlerinin her üç ortalama değerler göre U'un zenginleşmiş olması dikkat çekmektedir.

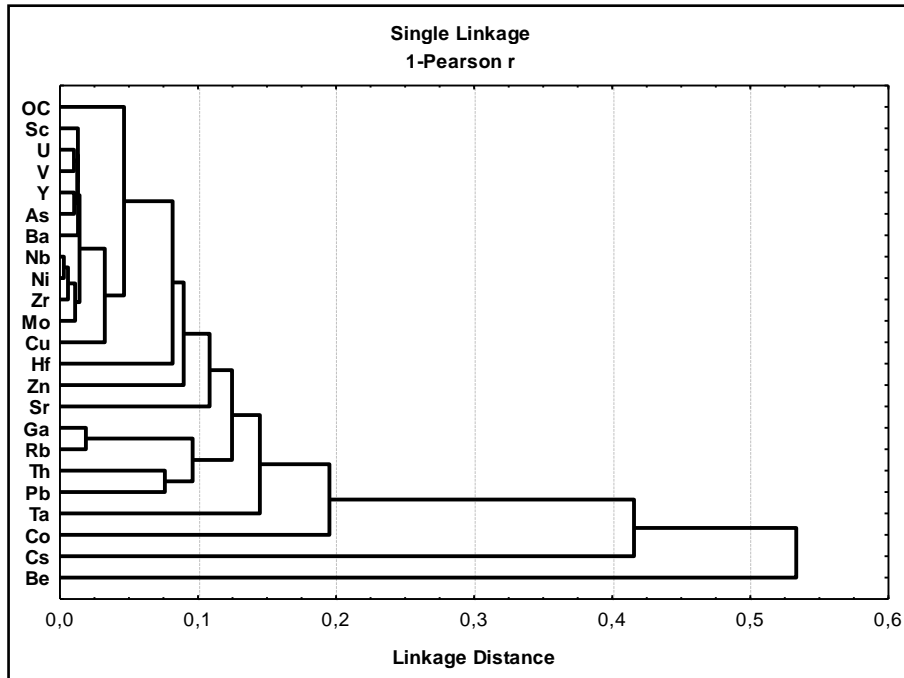
Pamucakyayla örneklerinde 26 elementin (Ni, Sc, Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sr, Ta, Th, U, V, Zr, Y, Mo, Cu, Pb, Zn, As, Cd, Sb, Hg, Se) miktarlar belirlenmiştir. Bunun yanında birbirleri arasındaki korelasyonları ve hierarchical cluster analizleri değerlendirilmiştir. Organik karbon (%TOC), Sc, U, V, Y, As, Ba, Nb, Ni, Zr, Mo, Cu, Hf, Zn ve Sr elementlerinin birbirleriyle yüksek pozitif korelasyonlar gösterdiği ve cluster analiz dendogramında bu elementlerin bu ilişkiye bağlı olarak bir grup oluşturduğu görülmektedir (Şekil 8-9, Çizelge 4). Bu elementlerin bu şekilde grup oluşturması kökenlerinin aynı olduğunun işaretidir. Organik karbon ile kuvvetli olan bu korelasyonların bu elementlerin zenginleşmesinde organik karbon ile ilişkisinden kaynaklandığı söylenebilir. Şekil 8'de görüldüğü gibi V, U, Ni'in kömür ve organik karbonca zayıf diğer örneklerin element içeriklerinin içeriklerinde ve korelasyonlarında organik karbona bağlı olarak farklılıklar gözlenmektedir.



Şekil 7. Pamucakyayla örnekleri iz elementlerinin ABD, Çin ve Dünya kömürlerine göre zenginleşmeleri (Enrichment factor of Pamucakyayla samples according to USA, China and World coals)



Şekil 8. Çalışma alanı kömür örneklerinin korelasyonları (single linkage Pearson-r) (Correlation diagrams of studying area samples)



Şekil 9. Çalışma alanı kömür örneklerinin cluster analizleri (single linkage Pearson-r) (Cluster analysis of studying coal samples)

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Çalışma alanından derlenen organik kayaç örneklerinde gerçekleştirilen analizler sonucunda;

1. XRD analizlerinde örneklerin bolluk sıralamasına göre kuvars, kalsit, feldispat, dolomit, mika ve kil minerallerince zengin oldukları belirlenmiştir. Bununla birlikte kömürlerin ana oksit içerikleri ABD kömürleri ile karşılaştırıldığında Pamucakyayla kömürleri karbonat kökeni temsi eden elementlerce zenginleşme göstermektedir.
2. Ana oksitlerin korelasyon çalışması sonucunda SiO₂ ile Fe₂O₃, MgO, P₂O₅, MnO arasında yüksek pozitif korelasyonlar olduğu belirlenmiştir. Bunların hierarchical cluster analizlerine göre SiO₂, Fe₂O₃, P₂O₅, MgO, MnO, Al₂O₃, K₂O, TiO₂ ana oksitlerinin aynı kökenden geldiği ve detritik kökeni temsil ettiği, CaO ve Na₂O'ın ise bu ana oksitlerden farklı olarak karbonat kökenden geldiği sonucuna varılmıştır.
3. Pamucakyayla kömür örneklerine ait iz elementler ABD kömürleri, Çin kömürleri ve Dünya kömürleri ortalamaları ile karşılaştırıldığında, Pamucakyayla örneklerinin ABD kömürlerine göre Cs, Hf, Nb, Rb, Th, U, V, Zr, Y ve Mo, Çin kömürlerine göre Sr, U, Dünya kömürlerine göre ise Cs, Rb, Th, U, V, Zr, Y, Mo elementlerince zenginleşmeler gösterdiği belirlenmiştir.
4. Cluster analizleri ışığında Sc, U, V, Y As, Ba, Nb, Ni, Zr, Mo, Cu, Hf, Zn ve Sr elementlerinin birbirleriyle yüksek pozitif korelasyonlar gösterdiği bu ilişkiye bağlı olarak bir grup oluşturduğu görülmüştür. Bu elementlerin bu şekilde grup oluşturması kökenlerinin aynı olduğunun işaretidir. Organik karbon ile kuvvetli olan bu korelasyonların ve oluşan grubun bu elementlerin zenginleşmesinde organik karbonun etkisinin yüksek olduğu söylenebilir.
5. Kömür örnekleri ve diğer örneklerde %TOC ile V, U, Ni elementlerinin korelasyonlarına göre bu elementlerin organik karbona bağlı bir zenginleşmesi olduğunu gösterir.

KATKI BELİRTME (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi tarafından 2011.02.0121.029 No'lu proje kapsamında desteklenmiştir. İlgili birime bu destekleri için teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Altunsoy, M., 1999, "Organic geochemical characteristics of the Miocene Yazır Limestones in the southern Isparta", *Geol. Bull. Turkey*, cilt 42, no 2, 51-62.
- Altunsoy, M., Özçelik, O., Hökerek, S., Taka, M., 2011, *Karapınar (Konya) Güneyindeki Kömürlü Pliyosen Birimlerinin Organik Fasiyes Özellikleri*, Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi, Proje No: 2010.01.0102.003, 94s.
- Bozkaya, Ö., Yalçın, H., 2010, "Geochemistry of mixed-layer illite-smectites from an extensional basin, Antalya Unit, Southwestern Turkey", *Clays and Clay Minerals*, 58, 644-666.
- Brumsack, H.J., 2006, "The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation", *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, cilt 232, 344-361.
- Demirel, İ.H., Günay, Y., Yurtsever, T.S., 2001, "Evaluation of petroleum source rocks on the coastal area of the western Taurus Region, Turkey", *Energy Sources*, cilt 23, no 6, 47-58.
- Demirel, İ.H., Günay, Y., Yurtsever, T.S., 2002, "Evaluation of hydrocarbon source rock potential from well data on the Elmalı nappes, western Taurus region, Turkey", *Energy Sources*, cilt 24, no 5, 461-470.
- Eskenazy, G.M., 2009, "Trace elements geochemistry of the Dobrudza coal basin, Bulgaria", *International Journal of Coal Geology*, 78, 192-200.
- Finkelman, R.B., 1993, "Trace and minor elements in coal", *Organic Geochemistry*, Engel, M.H. & Macko S.A. (Ed.), Plenum Press, New York, 593-607.
- Finkelman, R.B., Gross, P.M.K., 1999, "The types of data needed for assessing the environmental and human health impacts of coal", *International Journal of Coal Geology*, cilt 40, 91-101.

- Güllüdağ, C.B., 2012, *Pamucakyayla (Kemer–Antalya) Yöresi Karbonifer çökellerinin organofasiyes özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.
- Gürdal, G., 2008, "Geochemistry of Trace Elements in Çan Coal (Miocene), Çanakkale, Turkey", *International Journal of Coal Geology*, cilt 74, no 1, 28-40.
- Hoşgörmez, H., 2007, "Origin of the natural gas seep of Çirali (Chimera), Turkey: Site of the first Olympic fire", *Journal of Asian Earth Sciences*, cilt 30, 131-141.
- Ketris, M.P., Yudovich, Ya.E., 2009, "Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals", *International Journal of Coal Geology*, cilt 78, 135-148.
- Özçelik, O., Altunsoy, M., Acar, F., Yalçın Erik, N., 2009, "Organic geochemical characteristic of the Miocene Lycian Basin, Western Taurides, Turkey", *Int. Geol. Rev.*, cilt 51, no 1, 77-93.
- Querol, X., Whateley, M.K.G., Fernandes-Junel, J.L., Tuncali, E., 2006, "Geological controls on the mineralogy of the Beypazarı lignite, Central Anatolia, Turkey", *International Journal of Coal Geology*, cilt 33, 255-271, 1997.
- Radenovic, A., 2006, "Inorganic constituents in coal", *Kem. Ind.* 55, 65-77.
- Ren, D., Zhao, F., Wang, Y., Yang, S., 1999, "Distribution of minor and trace elements in Chinese coals", *International Journal of Coal Geology*, 40, 109-118.
- Spears, D.A., Zheng, Y., 1999, "Geochemistry and origin of elements in some UK coals", *International Journal of Coal Geology*, cilt 38, 161-179.
- Swaine, D.J., 1990, *Trace Elements in Coal*, Butterworths, London. 290.
- Swaine, D.J., Goodarzi, A., 1995, *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Şenel, M., Serdaroğlu, M. Kendil, R., Ünverdi, M., Gözler, M.Z., 1981 "Teke Torosları Güneydoğusunun Jeolojisi", *MTA Dergisi*, no 95-96, 13-43.
- Şenel, M., 1985, "Alakırçay grubu, Kumluca zonunun litostratigrafi özellikleri ve yaşı : Güneybatı Antalya –Türkiye", *MTA Dergisi*, no 103-104, 151-153.
- Şenel, M., 2004, "Batı Toroslar'daki Yeşilbarak Napının Stratigrafik ve Yapısal Özellikleri, GD Anadolu'daki ve Kuzey Kıbrıs'taki Benzer Birimlerle Karşılaştırılması", *MTA Dergisi*, no 128, 1-26.
- Varol, B., Koşun, E., Ünal-Pınar N., Ayrancı, K., 2011, "Pyritized mudstone and associated facies in the Permian –Triassic boundary of the Çürük Dağ section, Southern Turkey", *Journal of Asian Earth Sciences*, cilt 40, no 5, 1068-1078.